

ESTUDIO TEÓRICO DE LA TERMOQUÍMICA DEL CONTAMINANTE 1-CLOROHEXANO DE INTERÉS ATMOSFÉRICO

THEORETICAL STUDY OF THE THERMODYNAMICS OF THE ATMOSPHERIC CONTAMINANT, 1-CLOROHEXANE

ELIZABETH GAONA¹; MARÍA EUGENIA TUCCER²

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN), Universidad Nacional de Asunción. Email: elizabeth7404@hotmail.com

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

Resumen: El trabajo consiste en un estudio de la energética de un compuesto órgano clorado, el 1-clorohexano. Para ello se realizaron cálculos mecano-cuánticos para obtener geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y estimar entalpías de formación estándar, por el método de cálculo de energías de atomización totales y por el método esquemas de reacciones isodésmicas. Además, se efectuó una estimación de las entalpías de reacción para los diversos canales de reacción de la descomposición térmica del 1-clorohexano. Estas propiedades se estudiaron empleando el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) disponibles en el programa Gaussian (03).

Palabras clave: 1-clorohexano, cálculos mecano-cuánticos, entalpía de formación estándar, energías de atomización totales, esquema de reacciones isodésmicas.

Abstract: This work is a study of the energetic of the organochloride compound, the 1-chlorohexane. For this purpose it was performed quantum-mechanical calculations for molecular geometries, harmonic vibrational frequencies and the estimation of standard enthalpies of formation by the calculation of total atomization energies and by isodesmic reactions schemes. Furthermore, an estimation of enthalpies of reaction for the different possible channels for the thermal decomposition reaction of 1-chlorohexane was carried out. These properties were studied using the level of theory B3LYP/6-311++G(d,p) available in the Gaussian (03) program.

Key words: 1-chlorohexane, quantum-mechanical calculations, standard enthalpies of formation, total atomization energies, isodesmic reactions schemes.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos organoclorados abarcan una enorme cantidad de aplicaciones como disolventes de pinturas y barnices, como solventes o para producción de plásticos. Estos compuestos constituyen uno de los tipos de contaminantes atmosféricos que más preocupación ha despertado en las dos últimas décadas, debido a que incluye una gran cantidad de productos tóxicos para el ser humano cuya velocidad de degradación biológica en suelos y aguas es baja, lo que agrava sus efectos (Jong, 2004). Generalmente los compuestos organoclorados son volátiles y por lo tanto son responsables de la contaminación no solo de áreas cercanas a las fuentes de origen, sino que además pueden desplazarse a otras áreas depositándose en la biota, sedimentos, suelos y aguas. Los

solventes clorados contenidos en los efluentes se vaporizan y avanzan a la atmósfera, contribuyendo al calentamiento global del planeta, a la formación del smog fotoquímico, además de tener efectos directos sobre la salud de los seres vivos (González, *et al.* 2006). Asimismo, son capaces de generar radicales libres en la atmósfera, dañando de este modo la capa de ozono estratosférico (WMO, 2002-2003).

La mayoría de los compuestos organoclorados son contaminantes orgánicos persistentes, debido a que tienen una vida media atmosférica relativamente larga y se encuentran distribuidos más o menos homogéneamente en la atmósfera global. (Sanhueza *et al.*, 1995). Por otro lado, la combustión incompleta de especies que contienen cloro tiende a producir una gran cantidad de productos altamente tóxicos

(González, 2006). Es por ello, que los compuestos hidrocarburos halogenados constituyen un grupo importante entre los contaminantes ambientales atmosféricos.

Entre los solventes clorados se encuentra el *1-clorohexano*, también denominado *cloruro de hexilo*. Este es un líquido de color claro, insoluble en agua, es tóxico y cualquier contacto con la piel puede generar irritaciones (www.merck-chemicals.com). Sus vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire. Además, estos vapores pueden viajar hasta una fuente de ignición y regresar en llamas, la mayoría de estos vapores son más pesados que el aire, de ahí que generalmente se dispersan a lo largo del suelo y se acumulan en zonas bajas o confinadas (alcantarillas, sótanos, tanques, etc.) (Padilla *et al.*, 2005).

La termoquímica en fase gaseosa es una de las principales aplicaciones de la química cuántica. Los cálculos mecano-cuánticos (Jalbout *et al.*, 2004), son de gran utilidad porque a través de ellos se pueden efectuar estimaciones de algunos parámetros que se desconocen experimentalmente o en los que hay discrepancias. Los mismos son empleados, por ejemplo, para calcular geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas, energías y entalpías, para luego ser empleadas en la estimación de propiedades termoquímicas, tales como entalpías de formación y de reacción.

El cálculo de la energía total, la energía libre o la entalpía de formación de una molécula es fundamental porque brinda información sobre la estabilidad y la reactividad molecular, a partir de lo cual se puede analizar el efecto que tiene sobre diferentes procesos químicos.

Este trabajo tiene como principal objetivo ampliar los datos termoquímicos disponibles para el 1-clorohexano para poder usarlos posteriormente en estudios cinéticos y ambientales. Para ello se realizaron aquí cálculos mecano-cuánticos para obtener las geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y estimar entalpías de formación estándar del 1-clorohexano y algunos radicales relacionados, por el método de cálculo de energías de atomización totales y por el método

esquemas de reacciones isodésimicas. Además, se efectuó una estimación de las entalpías de reacción para los diversos canales de reacción de la descomposición térmica del 1-clorohexano en fase gaseosa.

METODOLOGÍA

Se realizaron cálculos de geometrías, energías y frecuencias vibracionales armónicas del 1-clorohexano y sus radicales relacionados mediante cálculos mecano-cuánticos. En particular se utilizó el funcional de la densidad híbrido B3LYP (Becke, 1992) ampliamente utilizado, acoplado al conjunto de bases 6-311++G(d,p) disponible en el programa Gaussian 03 (Frisch, 2004).

Optimización de la geometría y cálculo de las frecuencias vibracionales

Se realizó la optimización de la geometría de las especies de interés mediante el programa Gaussian (03), que procedió automáticamente al cálculo de los diferentes mínimos a través de las derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas nucleares. La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , evaluada en un mínimo local, y una búsqueda conformacional que da lugar a una estimación del mínimo de energía global.

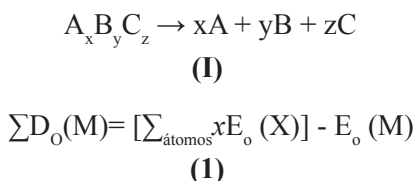
En dicho mínimo, la estructura se encuentra lo suficientemente relajada, lo que permite obtener una matriz de constante de fuerza (o hessiana) y, con ello, sus frecuencias vibracionales. La obtención de valores de frecuencias vibracionales todos positivos es una indicación de que se ha alcanzado un mínimo global. El cálculo teórico de las frecuencias vibracionales ayuda a analizar el espectro infrarrojo de moléculas poliatómicas. Y por sobre todo, permite clasificar un punto estacionario encontrado en una superficie de energía potencial (PES) por un método de optimización de geometría como mínimo local.

Las frecuencias se utilizan para estimar la energía del punto cero (E_{ZPE}) y las correcciones térmicas (298 K, 1 atm) de una especie dada (Levine, 2005) y así derivar la entalpía a 0 a 298 K. Estos valores se emplean posteriormente en cálculos termoquímicos, como la estimación de entalpías de formación

y en la determinación de entalpías de reacción.

Estimación de la entalpía de formación estándar a partir del cálculo de energías de atomización totales

Este método es utilizado para calcular la entalpía de formación estándar a 298 K, $\Delta H_{f,298K}^\circ$, mediante el cálculo de la energía de atomización total, $\sum D_0(M)$, la cual está definida como la energía necesaria para disociar totalmente una molécula en todos sus átomos constituyentes (Ochterski, 2000). Entonces, dada la reacción (I) la expresión (1) describe la energía de atomización total:



Los valores de E_0 corresponden a la energía de las especies en el 0 K (X se refiere a los átomos constituyentes y M a la molécula).

Con el valor de la energía de atomización total $\sum D_0(M)$ se procedió a obtener la entalpía de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0K}^\circ$, de la molécula de interés y posteriormente, convertirla a su correspondiente valor a 298 K, como se muestran en las ecuaciones (2 y 3):

$$\Delta H_{f,0K}^\circ(M) = [\sum_{\text{átomos}} x \Delta H_{f,0K}^\circ(X)] - \sum D_0(M) \quad (2)$$

$$\Delta H_{f,298K}^\circ(M) = \Delta H_{f,0K}^\circ(M) + [H_{0K}^\circ(M) - H_{0K}^\circ(M)] - \sum_{\text{átomos}} x [H_{298K}^\circ(X) - H_{0K}^\circ(X)] \quad (3)$$

donde:

$\Delta H_{f,0K}^\circ(X)$ son las entalpías de formación experimental a 0 K de los átomos extraídas de Tablas (Curtiss *et al.*, 1997).

$[H_{298K}^\circ(M) - H_{0K}^\circ(M)]$ corresponde a la diferencia de entalpías a 298 y a 0 K de la molécula.

$[H_{298K}^\circ(X) - H_{0K}^\circ(X)]$ corresponde a la diferencia de entalpías a 298 y a 0 K para cada

átomo y se extrae de tablas (Ochterski, 2000).

Estimación de Entalpías de formación a partir de esquemas de reacciones isodésmicas

Una reacción isodésmica es una reacción química hipotética en la cual el número de enlaces de cada tipo es idéntico en reactivos y productos aunque ocurren cambios entre sus relaciones mutuas. Las reacciones isodésmicas ofrecen muy buenos resultados para la obtención de datos termoquímicos debido a la cancelación de errores sistemáticos del método empleado (Rogers, 2003). Este tipo de reacciones son frecuentemente utilizadas para estimar entalpías de formación de un compuesto desconocido. La limitación de este método está principalmente centrada en el conocimiento de datos termoquímicos precisos de las especies que participan en la reacción.

Para la estimación de la entalpía de formación de la especie deseada mediante este método, primero se debe calcular la entalpía de la reacción isodésmica planteada, $\Delta H_{r,298K}^\circ$, a partir de las entalpías H_{298K}° de las especies que intervienen en la reacción:

$$\Delta H_{r,298K}^\circ = \sum [(H_{298K}^\circ)_{\text{Productos}} - (H_{298K}^\circ)_{\text{Reactivos}}] \quad (4)$$

Los valores de H_{298K}° de cada una de las especies intervinientes se obtienen, como se mencionó más arriba, mediante el programa Gaussian.

Teniendo en cuenta la expresión (5), la entalpía de reacción determinada anteriormente y las entalpías de formación conocidas de las especies intervinientes en la reacción isodésmica, se procede a calcular la entalpía de formación de la sustancia deseada:

$$\Delta H_{f,298K}^\circ = \sum [(\Delta H_{f,298K}^\circ)_{\text{Productos}} - (\Delta H_{f,298K}^\circ)_{\text{Reactivos}}] \quad (5)$$

Estimación de entalpías de reacción

La entalpía de formación se determinó por dos métodos. El primero de ellos es el método directo, es decir usando los valores de entalpía a 298 K que se obtienen de los resultados de cálculo mecanocuántico con el programa Gaussian, mediante la

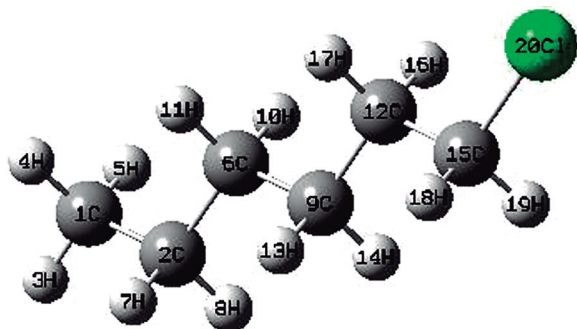


Figura 1. 1-clorohexano al B3LYP/6-311++G(d,p)

expresión (4) dada anteriormente. El segundo método consiste en usar los valores de entalpías de formación estándar a 298 K según la expresión (5)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geometrías y frecuencias vibracionales

Se determinó la geometría del 1-clorohexano al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La estructura obtenida en el cálculo se muestra en la Figura 1 y los parámetros geométricos correspondientes se listan en la Tabla 1

Estos resultados no se pueden comparar con valores experimentales debido a que no se ha encontrado registro sobre los mismos en la literatura. Pero si se los compara con los parámetros geométricos experimentales de un compuesto semejante, el 1-cloropropano, se pueden apreciar ciertas similitudes: $R(\text{C-H}) = 1.113$ (3) Å, $R(\text{C-C}) = 1.525$ (2) Å, $R(\text{C-Cl}) = 1.796$ (2) Å, $A(\text{C-C-C})(g) = 113.9$ (5)°, $A(\text{C-C-C})(t) = 111.3$ (13)°, $A(\text{C-C-Cl})(g) = 112.2$ (6)°, $A(\text{C-C-Cl})(t) = 111.3$ (7)° (Yamanouchiet *al.*, 1984). Esto nos permite decir que el nivel de teoría aquí empleado, B3LYP/6-311++G(d,p) es satisfactorio para estimar los parámetros geométricos del 1-clorohexano y, por ello, se utilizó para el cálculo de las frecuencias vibracionales y propiedades termoquímicas de este compuesto y de sus radicales relacionados.

En la Tabla 2 se muestran las frecuencias vibracionales armónicas y las intensidades IR calculadas con el método B3LYP/6-311++G(d,p) para el 1-clorohexano. Estas frecuencias dieron valores reales y positivos y son utilizadas para estimar la

energía del punto cero y las correcciones térmicas, las cuales se utilizaron posteriormente en el cálculo de entalpías de formación. En la Tabla 2 se puede apreciar el razonable acuerdo entre los resultados obtenidos y los valores experimentales extraídos de literatura (Jaiswal *et al.*, 1990).

Además en este trabajo se determinó la geometría y frecuencias vibracionales para dos radicales hexanos, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot$, al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), los parámetros geométricos determinados presentan valores parecidos a los obtenidos para la molécula

Tabla 1. Parámetros geométricos de la molécula del 1-clorohexano calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Las longitudes de enlace están expresadas en Å y los ángulos en grados.

B3LYP/6-311++G(d,p)			
Parámetros Geométricos		Parámetros Geométricos	
R2(C1C2)	1.531	A11(C2C6H11)	109.1
R3(C1H3)	1.093	A12(C6C9C12)	113.1
R4(C1H4)	1.095	A13(C6C9H13)	109.4
R5(C1H5)	1.095	A14(C6C9H14)	109.4
R6(C2C6)	1.533	A15(C9C12C15)	114.8
R7(C2H7)	1.097	A16(C9C12H16)	110.2
R8(C2H8)	1.097	A17(C9C12H17)	109.4
R9(C6C9)	1.532	A18(C12C15H18)	111.7
R10(C6H10)	1.098	A19(H12C15H19)	111.9
R11(C6 H11)	1.098	A20(H12C15C120)	112.5
R12(C9C12)	1.531	D4(C1C2H3H4)	120.1
R13(C9H13)	1.098	D5(C1C2H3H5)	-120.1
R14(C9H14)	1.095	D6(C2C1H3C6)	179.9
R15(C12C15)	1.520	D7(C2C1C6H7)	122.1
R16(C12H16)	1.095	D8(C2C1C6H8)	-122.0
R17(C12H17)	1.099	D9(C6C2C1C9)	-179.8
R18(C15H18)	1.086	D10(C6C2C9H10)	122.1
R19(C15H19)	1.089	D11(C6C2C9H11)	-122.4
R20(C15C120)	1.827	D12(C9C6C2C12)	-179.9
A3(C2C1H3)	111.4	D13(C9C6C12H13)	121.8
A4(C2C1H4)	111.2	D14(C9C6C12H14)	-122.0
A5(C2C1H5)	111.2	D15(C12C9C6C15)	178.9
A6(C1C2C6)	113.3	D16(C12C9C15H16)	123.7
A7(C1C2H7)	109.4	D17(C12C9C15H17)	-119.6
A8(C1C2H8)	109.5	D18(C15C12C9H18)	-174.8
A9(C2C6C9)	113.5	D19(C15C12H18H19)	122.9
A10(C2C6H10)	109.1	D20(C15C12H18C120)	-118.2

Tabla 2. Frecuencias vibracionales armónicas (en cm^{-1}) y las intensidades IR (Km/mol) para el 1-clorohexano calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) y comparación con los respectivos valores experimentales.

B3LYP/6-311++G(d,p)		Experimental	B3LYP/6-311++G(d,p)		Experimental
Frec.	IR Int.	Frec. ^a	Frec.	Int.	Frec. ^a
50	0.6		1325	11	985
67	1	416	1332	0.4	994
111	0.5	440	1340	19	1018
113	0.1	455	1353	8	1036
154	0.6	473	1395	1	1056
241	0.1	482	1405	0.4	1082
252	0.4	502	1415	4	1116
336	0.5	512	1473	4	1157
381	2	538	1484	4	1178
489	1	565	1488	0.1	1185
643	29	601	1492	1	1202
735	6	610	1499	8	1238
763	4	651	1503	1	1277
834	5	725	1513	10	1310
869	5	730	2991	6	1346
897	1	735	2999	8	1352
966	6	780	3001	16	1372
1013	3	803	3007	45	1432
1021	1	815	3015	17	1445
1063	4	840	3017	51	1462
1067	2	856	3036	20	2860
1118	0.4	868	3045	10	2865
1129	1	904	3063	31	2910
1210	0.4	915	3077	60	2920
1233	0.2	932	3080	51	2940
1280	0.6	952	3083	43	2960
1293	5	970	3135	11	2995

^aReferencia: Jaiswal *et al.* (1990)

del 1-clorohexano a igual que las frecuencias vibracionales armónicas.

Estimación de entalpías de formación estándar

Generalmente una determinación experimental directa de la entalpía de formación es muy deseable, sin embargo cuando se presentan limitaciones experimentales o cuando no se cuentan con registros de cálculos experimentales los cálculos mecanocuánticos constituyen una herramienta confiable para estimar propiedades fisicoquímicas de sistemas

moleculares de tamaño moderado y con muy buena exactitud.

En esta investigación se calculó las entalpías de formación de tres especies ya que las mismas no cuentan con datos conocidos, en la Tabla 3 se pueden apreciar, los resultados obtenidos de la energía de atomización total al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) y las entalpías de formación a 0 y 298 K, para el 1-clorohexano y los dos radicales hexanos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\cdot$. Las entalpías de forma

Tabla 3. Energías de atomización ΣD_0 y entalpías de formación a 0 K, $\Delta H^\circ_{f,0}$, y a 298 K, $\Delta H^\circ_{f,298}$ (en kcal mol⁻¹) para el 1-clorohexano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Compuestos	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,0}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
1-clorohexano	1730.9	11.3	21.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	1654.2	36.9	27.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$	1657.6	33.4	24.5

ción obtenidas no se comparan con valores experimentales ya que no se ha encontrado registros de los mismos en la literatura, es por ello que se determino en este trabajo, los valores recomendados se encuentran en la Tabla 3.

En la Tabla 4 se pueden observar las reacciones isodésmicas planteadas para el 1-clorohexano y los dos radicales hexanos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\cdot$, los valores obtenidos

para las entalpías de dichas reacciones y las entalpías de formación a 298 K obtenidas al nivel de teoría estudiado. Se utilizaron los siguientes valores de entalpías de formación $\Delta H^\circ_{f,298}$ (kcal/mol) extraídas de literaturas CH_4 : -17.88 (Nasa, 1997); CH_3Cl : -19.6 (Nasa, 1997); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$: -26.8 (Nasa, 1997); C_2H_6 : 20.0 (Nasa, 1997); C_5H_{12} : -35.08 (Good, 1970); C_6H_{14} : -39.94 (Nist). De los resultados presentados se puede apreciar la muy

Tabla 4. Esquema de reacciones isodésmicas, entalpías de reacción ($\Delta H_{r,298}$) y entalpías de formación a 298K (en kcalmol⁻¹) para el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Reacciones isodésmicas	B3LYP/6-311++G(d,p) $\Delta H_{r,298}$	B3LYP/6-311++G(d,p) $\Delta H^\circ_{f,298}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{14}$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{12}$ 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{14}$	4.2 1.5 -0.04	-45.8 -45.5 <u>-46.6</u> -45.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_3\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$	0.9 0.8 -0.5	10.7 10.1 <u>9.6</u> 10.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CH}_3\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12}$	2.9 4.3 2.8	6.1 7.5 <u>6.2</u> 6.6

buena concordancia entre las entalpías de formación obtenidas para las tres reacciones isodésmicas propuestas para el compuesto en estudio y los dos radicales realcionados.

Si se comparan los resultados de la entalpía de formación estándar a 298 K obtenidos mediante esquemas de reacciones isodésmicas y por cálculo de entalpías de atomización totales al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son menores que las calculadas por energías de atomización totales para las tres especies estudiadas.

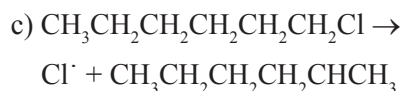
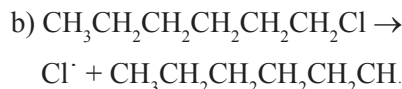
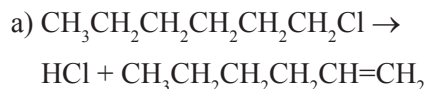
Puesto a que no se ha encontrado en la literatura valores experimentales de la entalpía de formación para las tres especies estudiadas, los valores recomendados en este trabajo obtenidos por reacciones isodésmicas y promediadas son, para el 1-clorohexano: - 45.9 kcal/mol, para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ el valor promedio: 10.4 kcal/mol y para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\cdot$ el valor promedio: 6.6 kcal/mol.

La elección de estos resultados es que el método de estimación de entalpías de formación por medio de esquemas de reacciones isodésmicas es más preciso y presenta menor error que la estimación vía cálculos de energías de atomización totales. Se estima que el error en nuestro valor promedio recomendado es de ± 2 kcal mol⁻¹, el cual tiene en cuenta los errores en el método y los correspondientes a las entalpías de formación de las otras especies intervinientes en las reacciones isodésmicas.

Las entalpías de formación estándar obtenidas aquí luego fueron utilizadas para determinar la entalpía de reacción de la descomposición térmica de la molécula del 1-clorohexano, cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

Energética de la reacción

La reacción de descomposición térmica del 1-clorohexano podría tener más de un canal posible, en este trabajo se estudia la energética de los tres canales dados a continuación:



En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de reacción a 298 K ($\Delta H_{r,298}^\circ$) de los canales (a) - (c) determinados por el método directo al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), calculadas usando las entalpías de formación obtenidas en este trabajo mediante esquemas de reacciones isodésmicas detalladas en la sección anterior.

Puede observarse de estos resultados que las tres reacciones son endotérmicas, pero la reacción (a) es la que presenta menor diferencia de energía entre productos y reactivos. Los resultados entre los métodos dan resultados cualitativamente comparables. De los tres canales de reacciones propuestos se encontró que la reacción transcurre por el canal que forma ácido clorhídrico HCl y hexeno, lo cual concuerda con resultados experimentales, (Nisar *et al.* 2006).

Se han encontrado otros compuestos organoclorados que al descomponerse también dan como productos HCl, de los cuales se mencionan algunos como la descomposición térmica del n-cloropropano (Maccoll, 1968), el n-clorobutano (Maccoll,

Tabla 5. Entalpías de reacción $\Delta H_{r,298}^\circ$ a 298 K en kcalmol⁻¹ para los tres canales posibles de descomposición del 1-clorohexano obtenidos por el método directo y por usando $\Delta H_{f,298}^\circ$ obtenidos en este trabajo por reacciones isodésmicas.

Nivel de teoría	$\Delta H_{r,298}^\circ$ (1)		$\Delta H_{r,298}^\circ$ (2)		$\Delta H_{r,298}^\circ$ (3)	
	Directo	Isodésmicas	Directo	Isodésmicas	Directo	Isodésmicas
B3LYP/6-311++G(d,p)	11.9	13.9	78.1	85.4	74.6	81.6

1968), el 2-cloropropeno (Nisar *et al.*, 2008). Cabe destacar que con los estudios realizados y los resultados obtenidos, se pudo calcular la barrera energética para la reacción de descomposición térmica del 1-clorohexano ya que se ha determinado que la reacción transcurre por el canal (a) dando como producto el ácido clorhídrico y el 1-hexeno.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico de algunas de las propiedades termoquímicas de la molécula del 1-clorohexano y para todas ellas se utilizó el funcional B3LYP acoplado a la base 6-311++G(d,p).

Se realizó un análisis de la geometría y las frecuencias vibracionales armónicas del 1-clorohexano y se compararon cuando fue posible, con valores experimentales, encontrando buena concordancia entre ellos. Posteriormente, se estimó la entalpía de formación estándar del 1-clorohexano y de los radicales relacionados a partir de reacciones isodésmicas y por cálculos de energías de atomización totales, puesto que no se disponía de información al respecto en la literatura.

Los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son más menores que las calculadas por energías de atomización totales. Los valores promedios recomendados en este trabajo para las entalpías de formación estándar a 298 K de 1-clorohexano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ son respectivamente, $\Delta H^\circ_{f,298}$: - 45.9; $\Delta H^\circ_{f,298}$: 10.4 y $\Delta H^\circ_{f,298}$: 6.6 kcal/mol.

Se estima que el error en nuestros valores promedio recomendados es de ± 2 kcal mol⁻¹, el cual tiene en cuenta los errores en el método y los correspondientes a las entalpías de formación de las otras especies intervinientes en las reacciones isodésmicas.

Los resultados obtenidos de las entalpías de reacción a 298K ($\Delta H^\circ_{r,298K}$) para los tres canales de la descomposición del 1-clorohexano por los métodos directos y por reacciones isodésmicas dan valores concordantes. Además se obtuvo que las tres reacciones son endotérmicas, pero hay una menor diferencia de energía entre los productos y

reactivos en la reacción del canal (a). De los tres canales de reacciones propuestos se encontró que la reacción transcurre por el canal que forma ácido clorhídrico y hexeno.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) UNLP por darme la oportunidad de realizar la investigación en la institución.

LITERATURA CITADA

- BECKE, A. D. 1992. Density- functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 (7) pp. 5648- 5652.
- BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. 2004. Development of Novel Density Functionals for Thermochemical Kinetics. *Journal of Chemical Physics*. 121, pp. 3405-3416.
- CUEVAS G., CORTES F., 2003. Introducción a la química computacional. FCE pp.169
- CURTISS, L. A.; RAGHAVACHAR, K. I.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. 1997. *J. Chem. Phys.* 106, pp.1063.
- FIGUERUELO, J. E.; DAVILA, M. M. 2004. En: Química física del ambiente y de los procesos medioambientales, Reverte, .591 p.
- FRISCH, M. J. et al. 2004. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1v..
- GONZÁLEZ, C.; BUSTAMANTE, F.; MONTES, de C. 2006. Hidrodecloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno. En: Revista Facultad de Ingeniería No. 38, pp. 73-87.
- GOOD, W. D. 1970. The enthalpies of combustion and formation of the isomeric pentanes, *J. Chem. Thermodyn.* 2, pp.237-244.
- JAISWAL, R. M.; GARG, R. K.; CROWDER, G. A. 1990. Vibrational spectra of 1,6-dichlorohexane, n-chloro-, 2-chloro- and 3-chlorohexanes. *Chem. Sci.* Vol. 12, No5 pp. 661-667.
- JALBOUT, A. F.; NAZARIB, F.; TURKER, L. 2004. Gaussian-based computations in molecular science. *Journal of Molecular Structure*

- (Theochem) 671, pp. 1–21
- JONG, V. DE; LOUW, R. 2004. En: Applied Catalysis A: General 271 p.
- LEVINE, I. N. 2005. Química cuántica. 5ta Edición. 685 p.
- MACCOLL, A. 1968. Heterolysis and Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase. pp 34-60.
- MOVILLA, J. L.; RAJADELL, F. 2005. Termoquímica Química. Universitat Jaume I, D, L. 333 p.
- NASA. 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12.
- NISAR, J.; AWAN, I. A. 2008. Gas-Phase Kinetic Study on the Thermal Decomposition of 2-Chloropropene En: Kinetics and Catalysis Number 4, Volume 49, , pp. 461-465
- OCHTERSKI, J. W., PH.D. 2000. Thermochemistry in Gaussian June 2, pp. 1-19 s. n.
- ROGERS, D. 2003. Computational Chemistry Using the PC, 3rd Edition. John Wiley & Sons. 1v..
- STARTED, G. 2002 HyperChem Release 7 for Windows, 860 p.
- WWW.MERC-CHEMICAL.COM. Fichas de Datos de Seguridad. 1-Clorohexano para síntesis
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, WMO, Geneva, Switzerland. 1v..
- YAMANOUCHI, K.; SUGIE, M.; TAKEO, H.; MATSUMURA, C. H.; KUCHITSU, K. (1984). Molecular Structure and Conformation of I-Chloropropane As Determined by Gas Electron Diffraction and Microwave Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, No 11, pp 2315-2320.. Fichas de Datos de Seguridad. 1-Clorohexano para síntesis
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). 2003. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, WMO, Geneva, Switzerland. 1v..
- YAMANOUCHI, K.; SUGIE, M.; TAKEO, H.; MATSUMURA, C. H.; KUCHITSU, K. (1984). Molecular Structure and Conformation of I-Chloropropane As Determined by Gas Electron Diffraction and Microwave Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, No 11, pp 2315-2320.